

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

A 61 K 7/11

識別記号

F I

A 61 K 7/11

マークコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-258856

(22)出願日 平成11年9月13日(1999.9.13)

(31)優先権主張番号 60/099898

(32)優先日 平成10年9月11日(1998.9.11)

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590002035

ローム アンド ハース カンパニー  
ROHM AND HAAS COMPANYアメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル  
バニア州 フィラデルフィア, インディペ  
ンデンス モール ウエスト 100

(72)発明者 チン-ジヤン・チャン

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19002,  
アンブラー, ジェム・ドライブ・105

(74)代理人 100073139

弁理士 千田 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物

(57)【要約】

【課題】 エアロゾル組成物における髪固定樹脂配合物の金属容器に対する腐食性が低減された、新規な水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物の提供。

【解決手段】 水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物であって、(a)水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、1~15重量%の少なくとも1つのアクリル髪固定樹脂、ここで該アクリル髪固定樹脂は、重合単位として、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて、2~100重量%の少なくとも1つの(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)アルキル(メタ)アクリレートを含むポリマーである、および(b)水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、10から70重量%の少なくとも1つの噴射剤を含み、髪固定樹脂がホスフェートエステル乳化剤の存在下に調製されたエマルションポリマーである、水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物であって、(a) 水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、1～15重量%の少なくとも1つのアクリル髪固定樹脂、ここで該アクリル髪固定樹脂は、重合単位として、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて、2～100重量%の少なくとも1つの(C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>)アルキル(メタ)アクリレートを含むポリマーである、および(b)水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、10から70重量%の少なくとも1つの噴射剤を含み、髪固定樹脂がホスフェートエステル乳化剤の存在下に調製されたエマルションポリマーである、水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物。

【請求項2】 少なくとも1つの中和剤をさらに含む、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて98重量%以下の濃度で、揮発性有機化合物をさらに含む請求項1記載の組成物。

【請求項4】 髪固定樹脂が、重合単位として、2～70重量%の少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートをさらに含む、請求項1記載の組成物。

【請求項5】 髪固定樹脂が、重合単位として、2～50重量%の少なくとも1つのC<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーをさらに含む、請求項1記載の組成物。

【請求項6】 髪固定樹脂が、重合単位として、(i)5～95重量%の少なくとも1つの(C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>)アルキル(メタ)アクリレート、(ii)2～70重量%の少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、および(iii)2～50重量%の少なくとも1つのC<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーを含む、請求項1記載の組成物。

【請求項7】 (a) (C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>)アルキル(メタ)アクリレートが2～67重量%の少なくとも1つの(C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>)アルキルアクリレートおよび5～71重量%のメチルメタアクリレートであり；

(b) ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが2～26重量%のヒドロキシエチルメタアクリレートであり；

(c) C<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーが2～30重量%のメタアクリル酸である、請求項6記載の組成物。

【請求項8】 ホスフェートエステル乳化剤が、リン酸の、長鎖アルキルオキシポリ(アルキレンオキシド)、長鎖アルキルアリールオキシポリ(アルキレンオキシド)、長鎖アルキルおよび長鎖アルキルアリールのモノおよびジエステル、および対応する塩の1以上から選択される、請求項1記載の組成物。

【請求項9】 水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物であって、(a) 水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、1～15重量%の少なくとも1つのアクリル髪固定樹脂、ここで該アクリル髪固定樹脂は、重合単位として、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて、2～100重量%の少なくとも1つの(C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>)アルキル(メタ)アクリレートを含むポリマーである、および(b)水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、10から70重量%の少なくとも1つの噴射剤を含み、髪固定樹脂がホスフェートエステル乳化剤の存在下に調製されたエマルションポリマーである、水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物の腐食を防止する改良方法であって、ホスフェートエステル乳化剤の存在下におけるエマルション重合により、アクリル髪固定樹脂を調製することを含む、方法。

【請求項10】 髪固定樹脂が、重合単位として、アクリル髪固定樹脂の合計重量に基づいて、(i)5～95重量%の少なくとも1つの(C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>)アルキル(メタ)アクリレート、(ii)2～70重量%の少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、および(iii)2～50重量%の少なくとも1つのC<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーを含む、請求項9記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、金属容器から供給されるエアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物、およびヘアスタイリング組成物を保存する金属容器の腐食防止方法に関する。より詳細には、本発明は、ヘアスプレー製品の性能を損なうことなく、または特別な缶のライナーの出費を必要とすることなく、錫メッキまたはアルミニウム製のエアロゾル缶のヘアスプレー組成物により引き起こされる腐食を防止する方法に関する。好ましい態様においては、本発明は、低い(80重量%以下)揮発性有機化合物(VOC)濃度の非腐食性の水性ヘアスタイリング組成物に関する。

【0002】ヘアスプレー、スタイリングゲル、スプレーゲル、およびムースのようなヘアスタイリング製品は髪に使用され、髪を所定の位置に保つ。ヘアスタイリング製品は、適用される場合、樹脂の薄い膜または溶着を、髪に、より効果的には隣り合った髪の毛の間の繋ぎ目に、または、髪の毛が互いに交差する点に形成し、その結果として、髪の毛を特定の形または配置に保つ。

【0003】ヘアスタイリング製品は、様々な方法で髪の毛に適用されることができる。最も望ましい方法の1つは、髪固定樹脂(hair fixative resin)を溶剤および噴射剤を含むシステム中、加圧下に配合することである。製品を容器から髪に施すために噴射剤が使用されるときには、樹脂は細かい霧として髪に施される。典型的には、容器は錫メッキされた金属ま

たはアルミニウム製の缶である。ヘアスプレー配合物が、貯蔵中に金属容器を腐食しないようにすることは、販売に適したエアロゾルヘアスプレーの配合における重要なパラメーターである。

【0004】ニューヨーク、カリフォルニアおよび他の州の法律は、エアロゾルおよびポンプヘアスプレーのような、噴霧されるヘアスタイリング製品中に配合されるVOCの量が製品中で80重量%を超えてはならないことを規定する。カリフォルニアでは、1999年6月までに、噴霧されるヘアスタイリング製品中のVOCの量が55%に低減されなければならない。他の州も、噴霧されるヘアスタイリング製品中のVOCの低減を規定する同様の法律を制定している。アメリカ合衆国における、噴霧される現在のヘアスタイリング製品は、典型的には、80%以下のレベルのVOCを有している。そのようなVOCは、例えば、エタノール、ジメチルエーテルおよび炭化水素を含み、最も適当なVOCの置換物は水である。

【0005】ヘアスタイリング製品中に水を導入することは、腐食速度を加速する。腐食は特定の添加剤の存在によっても促進され、腐食防止剤と呼ばれる他の添加剤の存在により低減される(Spray Technology & Marketing, C. M. Rocafort, 1995年12月)。たとえば、乳化剤、界面活性剤、連鎖移動剤、開始剤、およびレドックス試薬のような、髪固定樹脂を調製するために必要とされるような特定の添加剤の存在は、配合物中の腐食防止剤を高濃度にしたり、pHを高くしたりしても、防止できない程度まで腐食を加速する場合がある。このような添加剤は、ポリマーの一連の加工手順の一部となっており、ポリマーの調製に悪影響を与えることなく、除去または置換することができない。

【0006】本発明により解決される課題は、エアロゾル組成物、特に低VOC配合物における髪固定樹脂配合物の金属容器に対する腐食性を低減し、かつ、ヘアスタイリング製品の性能を悪化させることなく、そのコストを大きくせず、髪固定樹脂ポリマーを高収率、少ない残モノマーで、ヘアスタイリング組成物配合者にとって使用しやすい形態で調製できる能力に影響を与えないことである。

【0007】米国特許第4196190号は、10-30%のアルキルアクリレート、41-60%のメチルメタアクリレート、5-20%のヒドロキシエチルメタアクリレートおよび10-30%のメタアクリル酸を含むアクリル髪固定樹脂を開示する。アクリル髪固定樹脂を含むヘアスタイリング組成物において水が使用できることを開示するが、この文献はヘアスタイリング組成物における腐食に関する課題を解決する方法について開示も示唆もしていない。米国特許第5658558号は、低-VOC系においてアクリル樹脂の特性をどのように改

良するかを開示するが、やはり腐食の問題を解決する方法を開示していない。

【0008】Water-Borne & Higher Solids and Powder Coatings Symposium, New Orleans, LA(USA)、1993年2月24-26日、における、N. ShachatおよびY. Z. Liの、"Phosphate Esters as Primary Anionic Emulsifiers for Acrylic Latex Synthesis"に、アクリルエマルションポリマーの調製においてホスフェートエステルを乳化剤として使用することが開示されている。英国特許第2203156号は、アクリル樹脂と有機ホスフェート/ホスファイト混合物で被覆された金属表面用の耐腐食性組成物を開示する。これらの文献のいずれも、エアロゾルヘアスタイリング組成物の腐食に関する課題を解決する方法を開示していない。

【0009】本発明は、加工助剤として、選択された乳化剤を使用したエマルション重合により調製された髪固定樹脂を使用することにより、髪固定特性を保持しつつ、ヘアスタイリング配合物の腐食を最小限にし、従来技術における髪固定樹脂の欠点を解消することを目的とする。

【0010】本発明の一態様は、水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物であって、(a)水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、1~15重量%の少なくとも1つのアクリル髪固定樹脂、ここで該アクリル髪固定樹脂は、重合単位として、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて、2~100重量%の少なくとも1つの(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)アルキル(メタ)アクリレートを含むポリマーである、および(b)水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、10から70重量%の少なくとも1つの噴射剤を含み、髪固定樹脂がホスフェートエステル乳化剤の存在下に調製されたエマルションポリマーである、水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物を提供する。

【0011】本発明の他の態様は、水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて98重量%以下の濃度で、揮発性有機化合物をさらに含む、上記の水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物を提供する。本発明のさらなる態様においては、上記の水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物において腐食を防止する改良方法であって、ホスフェートエステル乳化剤の存在下におけるエマルション重合により、アクリル髪固定樹脂を調製することを含む方法を提供する。

【0012】本発明の方法は、ヘアスタイリング組成物がエアロゾル缶のような金属容器中で提供された場合の、エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物の腐食性を改良し小さくするために有用である。本発明

者は、特定の選択された乳化剤、すなわちホスフェートエステルを、エマルジョンポリマー髪固定樹脂の調製において使用すると、ヘアスタイリング製品自体の特性に悪影響を与えることなく、金属容器中におけるヘアスタイリング組成物の腐食性を改良し小さくすることを見いだした。

【0013】「水性ヘアスタイリング組成物」とは、髪に使用され、髪を特定の形または配置に保つ、ヘアスプレー、またはムース（エアロゾルまたはフォーム）を意味する。好ましくは、本発明におけるヘアスタイリング組成物はヘアスプレーである。ここで使用される全てのパーセントは、他に示されない限りは、重量%である。

【0014】水性ヘアスタイリング組成物は、水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、典型的には、少なくとも2%～98%以下の水、より典型的には、25%～70%の水を含む。「低-VOC」とは、ヘアスタイリング組成物が80%以下の揮発性有機化合物を含むこと、すなわち、典型的には、約10%以上の水を含むことを意味する。好ましくはヘアスタイリング組成物は70%未満、より好ましくは55%以下のVOCを含む。任意に、ヘアスタイリング組成物はVOCを含まないことができる。

【0015】「(メタ)アクリレート」の用語は、メタアクリレートまたはアクリレートを意味する。「(メタ)アクリル酸」の用語は、メタアクリル酸またはアクリル酸を意味する。ここで使用される、「不飽和ジカルボン酸モノマー」の用語は、1分子あたり4～8個の、好ましくは4～6個の炭素原子を含む、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸および対応するジカルボン酸無水物をいう。ジカルボン酸モノマーとしては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、 $\alpha$ -メチレングルタル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、およびこれらの水溶性塩が含まれる。

【0016】例えば、「可溶性髪固定樹脂」のように、「可溶性」の用語が化合物について記載された場合には、記載された化合物が、ヘアスタイリング組成物に可溶性であることを意味する。「不溶性髪固定樹脂」のように、「不溶性」の用語が化合物について記載された場合には、記載された化合物が、ヘアスタイリング組成物中で不溶性にあることを意味する。ここで使用される、VOCは少なくとも1つの炭素原子を含む化合物であり、典型的には、ヘアスタイリング組成物中で溶媒または噴射剤として使用される。VOCは、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールおよびブタノールのようなC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>直鎖または分岐鎖アルコール；メタン、エタン、プロパン、イソプロパン、イソブタン、ペンタン、イソペンタンおよびブタンのようなC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>直鎖または分岐鎖炭化水素；または、ジメチルエーテルおよびジメトキシメタンのような

エーテルを含む。好ましいVOCは、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ジメトキシメタン、ジメチルエーテルおよびC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>直鎖または分岐鎖炭化水素の1以上から選択される。

【0017】本発明において使用できるアクリル可溶性髪固定樹脂は、ヘアスタイリング組成物中で「そのままで」、または可溶性髪固定樹脂に含まれる酸の一部または全てを中和した際に可溶性である。可溶性髪固定樹脂は、スプレーされる場合には、好ましくは、30×10<sup>-3</sup>パスカル・秒(Pa·sec) (30センチポアズ) 未満の粘度を有し、より好ましくはエアロゾル濃縮物中で25×10<sup>-3</sup>Pa·sec未満の粘度を有する。

【0018】一般に、本発明における髪固定樹脂として有用なポリマーは、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて、重合単位として、2から100%、好ましくは5から95%、より好ましくは45から95%の少なくとも1つの(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル(メタ)アクリレートを含む任意のアクリルエマルジョンポリマーである。好ましくは、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル(メタ)アクリレートは(C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>)アルキル(メタ)アクリレートから実質的に構成され、より好ましくは(C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>)アルキル(メタ)アクリレートである。任意に、ポリマーは重合単位として、2から70%、好ましくは2から26%の少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを含む。ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのアルキル基は、好ましくは(C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>)アルキルである。たとえば、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、好ましくは、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートおよびヒドロキシペンチル(メタ)アクリレートの1以上から選択される。より好ましくは、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、ヒドロキシエチルメタアクリレートおよびヒドロキシプロピルアクリレートの1以上から選択される。

【0019】任意に、ポリマーは重合単位として、2から50%の少なくとも1つのC<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーを含む。C<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーは好ましくは、アクリル酸、メタアクリル酸およびクロトン酸の1以上から選択される。より好ましくは、C<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和モノカルボン酸はメタアクリル酸である。任意に、ポリマーは重合単位として、少なくとも1つのC<sub>4</sub>～C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーを1から25%含む。C<sub>4</sub>～C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーは好ましくは、イタコン酸、マレイン酸および対応する酸無水物の1以上から選択される。好ましくは、C<sub>4</sub>～C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーはイタコン酸である。任意に、ポリ

マーは、たとえば酢酸ビニル、ビニルネオデカノエート、ビニルピロリドン、オクチルアクリルアミド、およびセーブチルアミノエチルメタアクリレートのようなさらなるビニルモノマーも、重合単位として含むことができる。

【0020】好ましくは、髪固定樹脂は重合単位として、(i) 5から95%、好ましくは45から90%の少なくとも1つの( $C_1 - C_{12}$ )アルキル(メタ)アクリレート、(ii) 2から70%、より好ましくは2から26%の少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、および(iii) 2から50%、より好ましくは2から30%、最も好ましくは12から26%の少なくとも1つの $C_3 - C_8$ モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーを含む。より好ましくは髪固定樹脂は、さらに1から25%の少なくとも1つの $C_4 - C_8$ モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーを含む。最も好ましくは、 $C_4 - C_8$ モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーは2から10%のイタコン酸である。

【0021】好ましくは、( $C_1 - C_{12}$ )アルキル(メタ)アクリレートは、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートおよびペンチル(メタ)アクリレートのような( $C_1 - C_5$ )アルキル(メタ)アクリレートの1以上から選択される。

【0022】より好ましくは、( $C_1 - C_{12}$ )アルキル(メタ)アクリレート成分は、少なくとも1つの( $C_1 - C_3$ )アルキルメタアクリレートおよび少なくとも1つの( $C_2 - C_5$ )アルキルアクリレートを含む。最も好ましくは、( $C_1 - C_{12}$ )アルキル(メタ)アクリレート成分は、メチルメタアクリレートおよびブチルアクリレートを含む。髪固定樹脂中の、少なくとも1つの( $C_1 - C_3$ )アルキルメタアクリレートの量は、髪固定樹脂を形成するのに使用される全モノマーに基づいて、好ましくは5~71%、より好ましくは41~60%である。( $C_2 - C_5$ )アルキルアクリレートの量は、アクリル髪固定樹脂を形成するのに使用される全モノマーに基づいて、好ましくは2~67%、より好ましくは10~30%である。好ましくは、( $C_1 - C_{12}$ )アルキル(メタ)アクリレートは、2から67重量%の少なくとも1つの( $C_2 - C_5$ )アルキルアクリレートと、5から71重量%のメチルメタアクリレートである。

【0023】アクリル髪固定樹脂に含まれるモノマーの比率は、最適な親水性/疎水性バランスを提供するように選択される。この最適のバランスは、低-VOCヘアスタイリング組成物において、湿潤条件下でのカール保持、耐湿性、シャンプー除去能、感触、堅さ(stiffness)および、髪固定樹脂の最小フレーリング

(flaking)のような髪に所望の美しさを提供する。

【0024】アクリル髪固定樹脂は、ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、好ましくは1~15%、より好ましくは4~7%の合計濃度となるように、ヘアスタイリング組成物に添加される。

【0025】アクリル髪固定樹脂は、当業者に公知の方法で製造されることができる。アクリル髪固定樹脂は好ましくは連続インライン乳化重合によって製造される。米国特許第3245932号、第3453245号および第4196190号は、好適な乳化重合法についてのさらに一般的および具体的な詳細について参照されることができる。本発明の目的のためには、髪固定樹脂の製造に使用される乳化剤は、1以上のホスフェートエステル乳化剤を含む。好ましくは、ホスフェートエステル乳化剤は、リン酸の、長鎖アルキルオキシポリ(アルキレンオキシド)、長鎖アルキルアリールオキシポリ(アルキレンオキシド)、長鎖アルキルおよび長鎖アルキルアリールのモノおよびジエステルの1以上から選択され、たとえば、リン酸の、( $C_8 - C_{18}$ )アルキルアリールオキシポリ(アルキレンオキシド)、( $C_{10} - C_{18}$ )アルキルオキシポリ(アルキレンオキシド)、( $C_{10} - C_{18}$ )アルキルおよび( $C_8 - C_{18}$ )アルキルアリールのモノおよびジエステルがあげられる。より好ましくは、ホスフェートエステル乳化剤は、リン酸の、( $C_8 - C_{18}$ )アルキルアリールオキシポリ(アルキレンオキシド)、および( $C_{10} - C_{18}$ )アルキルオキシポリ(アルキレンオキシド)のモノおよびジエステル、並びにこれらの対応する塩の1以上であり、たとえばナトリウム塩およびアンモニウム塩である。

【0026】好ましくは、ホスフェートエステルのポリ(アルキレンオキシド)部分は、1以上のエチレンオキシドとプロピレンオキシドに基づく。1つの基あたりのアルキレンオキシド単位の平均数は、典型的には2から100、好ましくは3から50、より好ましくは4から20、最も好ましくは6から10である。長鎖アルキル基および長鎖アルキルアリール基は、典型的には( $C_8 - C_{18}$ )アルキルアリール基および( $C_{10} - C_{18}$ )アルキル基の1以上から選択される。好ましい長鎖アルキル基および長鎖アルキルアリール基としては、たとえば、ノニルフェニル、*t*-オクチルフェニル、ラウリル、トリデシル、およびステアリルが挙げられる。

【0027】ヘアスタイリング組成物において使用される好適なアクリル髪固定樹脂としては、たとえば、米国特許第4196190に開示されているもの、すなわち、10~30%のアルキルアクリレート、41から60%のメチルメタアクリレート、5から20%のヒドロキシエチルメタアクリレート、および10から30%の

メタクリル酸を含むポリマーが挙げられる。このアクリル髪固定樹脂は、ヘアスタイリング組成物に可溶性であっても、不溶性であってもよい。

【0028】アクリル髪固定樹脂がカルボン酸基のような酸性基を含む場合には、公知の技術により少なくとも1つの塩基で中和され、樹脂のヘアスタイリング組成物への溶解を促進することができる。アクリル髪固定樹脂は、好ましくは少なくとも1つの中和剤で中和される。可溶性髪固定樹脂を中和する塩基は、アミン、アルカリまたはアルカリ土類金属水酸化物、および水酸化アンモニウムの1以上から選択されることがある。好適なアミン中和剤には、例えば、2-アミノ-2メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、N, N-ジメチル-2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モノイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エタノールアミン、トリエタノールアミンおよびモルホリンが含まれる。好適なアルカリまたはアルカリ土類金属水酸化物には、例えば、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが含まれる。好ましくは中和剤は、2-アミノ-2メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、N, N-ジメチル-2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、水酸化カリウム、トリエタノールアミンおよびトリイソプロパノールアミンの1以上から選択される。

【0029】ヘアスタイリング組成物に添加される中和剤の量は、ヘアスタイリング組成物中で可溶性髪固定樹脂の可溶性を提供するのに必要とされる量である。典型的には、モル当量に基づいて、髪固定樹脂中の酸残基の5~100%、好ましくは10~100%、より好ましくは50~100%、最も好ましくは75~100%が中和される。

【0030】ヘアスタイリング組成物に加えられる前にアクリル髪固定樹脂を懸濁し、または溶解する水性髪樹脂組成物は、好ましくはアクリル髪固定樹脂を製造する方法により得られた水性エマルションである。この水性エマルション（以下、「アクリル髪樹脂エマルション」とよぶ）は、典型的には、中和されず、1.5から4.5のpHを有する。任意にこのエマルションは部分的に中和されることがある。このアクリル髪樹脂エマルションは、エマルションの合計重量に基づいて好ましくは30から60%のアクリル髪固定樹脂、および30%よりも多い水を含み、髪固定ポリマーの合計重量に基づいて、0.05から5%、好ましくは0.1から2%、より好ましくは0.3から1%の、1以上のホスフェートエステル乳化剤を含む。好ましくは、アクリル髪樹脂エマルションは、スルフェートまたはスルホネートタイプの乳化剤、たとえばラウリル硫酸ナトリウム、トリデシルエーテル硫酸ナトリウム、ジエステルスルホスクシネット、およびアルキルもしくはアリールポリエーテルス

ルホネート、の実質的な非存在下、すなわち髪固定ポリマーの合計重量に基づいて、0.05%未満、より好ましくは0.01%未満、最も好ましくは0%において調製される。

【0031】可溶性髪固定樹脂、不溶性髪固定樹脂および水に加え、ヘアスタイリング組成物は、界面活性剤、溶剤、噴射剤、および他の保存料を含むことができる。

【0032】1以上の界面活性剤が、ヘアスタイリング組成物に添加されることが可能、典型的には組成物の表面張力を減少する。ヘアスタイリング組成物中に界面活性剤が存在する場合には、それらは好ましくは、組成物の全重量に基づいて0.001~1%の濃度で存在する。ヘアスタイリング組成物に使用されることがある界面活性剤には、例えば、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性および両性界面活性剤が含まれる。例えば、好適な界面活性剤としては、PPG-28 Buteth-35、PEG-75 ラノリン、パーフルオロポリメチルイソプロピルエーテル、オクトキシノール-9、PEG-25 水素化ヒマシ油、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンジリコール25グリセリルトリオレート、オレス-3ホスフェート、PPG-5-セテス-10ホスフェート、PEG-20メチルグルコースエーテル、グリセレス-7-トリアセテートおよびn-アルキル置換ラクタム（たとえば、n-オクチルピロリドン）が含まれる。

【0033】1以上の可塑剤が本発明のヘアスタイリング組成物に添加されることがある。ヘアスタイリング組成物中に可塑剤が存在する場合には、それらは好ましくは、組成物の全重量に基づいて0.001~1%の濃度で存在する。ヘアスタイリング組成物中で使用されることがある可塑剤としては、例えば、ジメチコンコポリオール、ジメチコン、フェニルトリメチコン、トリアルキルサイトレート、および他の公知の、および典型的に使用されるものが含まれる。

【0034】1以上の溶媒が本発明のヘアスタイリング組成物に添加されることがある。ヘアスタイリング組成物中に溶媒が添加される場合には、それらは好ましくは、ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて全ヘアスタイリング組成物の合計の70%以下、より好ましくは55%以下を構成する。好適な溶媒としては、たとえば、エタノール、イソプロパノール、プロピルアルコールのようなC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>有機アルコールおよびアセトンが含まれる。

【0035】エアロゾルスプレーを使用する低-VOCヘアスタイリング組成物においては、1以上の噴射剤が使用される。好ましくは、噴射剤は、ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、全濃度の10~70%、より好ましくは30~60%で使用される。好適な噴射剤としては、たとえば、n-ブタン、イソブタン、ジメチルエーテル、1,1-ジフルオロエタン、クロロジフルオ

ロエタン、クロロジフルオロメタンおよび他のクロロフルオロ炭素の1以上が含まれる。好ましい噴射剤は、ジメチルエーテル、1, 1-ジフルオロエタン、n-ブタンおよびイソブタンの1以上から選択される。これらの噴射剤は種々の製造者から商業的に入手可能である。

【0036】ヘアスタイリング組成物において使用することができる保存剤としては、例えば、1以上のイソチアゾロン、ヨードプロピニルブチルカルバメート、ベンジルアルコール、イミダゾリジニルウレアおよびアルキルパラベンが含まれる。好ましい殺菌剤はヨードプロピニルブチルカルバメート (L o n z a I n c . , F a i r l a w n , N e w J e r s e y から商業的に入手可能) である。保存剤は好ましくは、活性成分として、髪固定樹脂エマルジョンの0.001~1%を構成する。

【0037】当業者に一般的に使用されるような他の添加剤がヘアスタイリング組成物に添加されることができる。ヘアスタイリング組成物中に使用される他の添加剤は、所望のヘアスタイリング組成物のタイプに依存する。他の添加剤としては、例えば、1以上の芳香剤；加水分解されたシルクタンパク質および加水分解された小麦タンパク質のような加湿剤 (moisturizer) ；パンテノールのようなデタングリング剤 (detangling aid) ；コンディショニング剤 (米国特許第5164177号がコンディショニング剤の一般的および具体的な詳細のために参照される。) ；乳化

剤；帯電防止剤；抽出物 (extracts) ；タンパク質；ビタミン；染料；ティント (tint) ；着色剤；UV保護剤；および腐蝕防止剤が含まれる。他の添加剤は、典型的には、ヘアスタイリング組成物の0.005~5%、より好ましくは0.01~1%を構成する。

【0038】ヘアスタイリング組成物に適する、追加の他の添加剤、追加の界面活性剤、溶媒、他の保存剤、および増粘剤がCosmetics Toiletries Fragrances Association (CFTA), Washington D. C. によって出版されたInternational Cosmetic Ingredients Dictionary, 5th Edition, 1993に記載されている。

【0039】実施例1~4Aは、本発明の髪固定樹脂ポリマーの代表のポリマー組成物の製造を記載し、比較例を含む。全ての比率、部およびパーセントは、他に明示されない限りは、重量比率、重量部および重量%であり、全ての使用された試薬は、他に明示されない限りは、良好な商業品質のものである。実施例中に記載されるモノマー、乳化剤および他の物質の略語は表1に示される。髪固定樹脂モノマー単位組成/乳化剤の情報が表2にまとめられている。

【0040】

【表1】

表1

BA	ブチルアクリレート
IBOA	イソポルニルアクリレート
IBOMA	イソポルニルメタアクリレート
MMA	メチルメタアクリレート
HEMA	ヒドロキシエチルメタアクリレート
MAA	メタアクリル酸
IA	イタコン酸
DDM	ドデシルメルカプタン
SLS	ラウリル硫酸ナトリウム
PPE-1	トリデシルオキシポリ(エチレンオキシド)10ホスフェート(55/45)モノ/ジエステル
PPE-2	トリデシルオキシポリ(エチレンオキシド)10ホスフェート(60/40)モノ/ジエステル
PPE-3	ト-オクチルフェノキシポリ(エチレンオキシド)10ホスフェートモノエステル

【0041】

【表2】

表2

ポリマー番号	髪固定樹脂組成
1	25 BA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - PPE-1
1 A - 比較例	25 BA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - SLS
1 B	25 BA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - PPE-2
1 C	25 BA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - PPE-3
2 - 比較例	25 BA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - SLS*
2 A	25 BA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - PPE-1*
3 - 比較例	18 BA/7 IBOA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - SLS
3 A	18 BA/7 IBOA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - PPE-1
4 - 比較例	21 BA/4 IBOMA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - SLS
4 A	21 BA/4 IBOMA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - PPE-1

\* 腐食試験前に、モノマー合計量に基づいて 0.3% の追加の PPE-1 が加えられた。

【0042】表3に示された腐食特性データは、同じポリマー組成物について、3人の異なる観察者により、3つの異なる缶について目視により評価したものである。これは、特定のポリマー／乳化剤組成についてそれぞれ9回の観察を行ったことになる。腐食性の評価の平均と標準偏差を示した。実施例5は、異なる髪固定樹脂組成物を評価するために用いられた腐食性試験方法について記載する。目視の腐食性評価は以下の基準によった。

腐食なし = 0  
若干腐食あり = 1  
中程度の腐食 = 3  
激しい腐食 = 5

【0043】異なる髪固定樹脂配合物に対する腐食性の比較は、組成物のpHが同様、すなわちpHの差が+/-0.5、好ましくは+/-0.2以内である場合にのみ有効である。pHが約8よりも小さくなるに従って、全体の腐食性の程度が大きくなり、ポリマー／ホスフェートエステル乳化剤組成物とポリマー／スルフェート乳化剤組成物との差は拡大する。pHが9に近づくにつれて全体の腐食性の程度は一般に減少する。しかし、ホスフェートエステル乳化剤を使用して調製されたポリマー組成物とスルフェート乳化剤を使用して調製されたポリマー組成物との間には観察可能な顕著な相違が依然として存在する。たとえば、SLSを使用して調製されたエマルションポリマーとホスフェートエステル乳化剤を使用して調製されたエマルションポリマーとの腐食性の差(△C)は、ポリマー組成物1、2、および3に関して、+0.4から+4の範囲である(表3)。

【0044】エアロゾルヘアスタイリング組成物は、5

から10、好ましくは6から9.5、より好ましくは7から8.5のpHを有する。8.5以上のpHを有する組成物については、髪固定樹脂の組成によるが、エアロゾル容器内では腐食は一般に大きな問題ではない。しかし、pHが高くなると、髪固定樹脂が可塑化され、髪固定樹脂の全体の特性が損なわれる場合がある。これは、高湿度におけるカール保持性を低下させ、髪の上の樹脂フィルムの堅さを低下させ、粘着性を増加させる。スルフェートおよびスルホネート乳化剤のような、髪固定樹脂配合物の残査はpHに関わりなく腐食を促進する場合がある。そのため、ヘアスタイリング組成物中の髪固定樹脂を中和しすぎることなく(すなわちpHをあげずに)、ヘアスタイリング配合物中に溶解し、または分散させることができ、良好なシャンプー除去性を与えるpHでエアロゾルヘアスタイリング組成物を配合できることは、有利な事項である。本発明にかかる方法で調製された髪固定樹脂を使用すると、髪固定樹脂のヘアスタイリング性能を損なうことなく広いpH範囲で改良された耐腐食性を得ることができ、ヘアスタイリング組成物の配合者は公知の腐食防止剤の使用量を少なくすることができ、髪固定樹脂の性能への悪影響を少なくすることができる。

【0045】ポリマー組成物1-4に基づく髪固定樹脂のヘアスタイリング性能、たとえばカール保持性、堅さ、乾燥時間、粘着性、およびフィルムの透明性は、ポリマー調製時に使用される乳化剤により影響されない。

【0046】

【表3】

表3

ポリマー組成物	腐食性評価	標準偏差	pH	ΔC**
1	0.2	0.3	8.7	+ 1.2
1 A - 比較例	1.4	0.6	8.7	-
1 B	0.2	0.1	8.8	+ 1.2
1 C	0.4	0.25	8.9	+ 1.0
2 - 比較例	4.3	0.85	7.3	-
2 A	2.2	0.9	7.2	+ 2.1
2 - 比較例	4.0*	0.0	6.4	-
2 A	0.0*	0.0	6.5	+ 4.0
3 - 比較例	0.7	0.8	8.8	-
3 A	0.3	0.2	8.4	+ 0.4
4 A	1.2	0.3	8.8	-
4 - 比較例	0.8	0.9	8.8	-

\* 6回の観察の平均。他は、9回の観察の平均。

\*\* SLS ポリマーとホスフェートエステルポリマーとの腐食性評価の差。

## 【0047】実施例1

オーバーヘッドスターーラー、凝縮器、窒素アダプターおよび熱電対を装備された3リットルの四つ首丸底フラスコに43.5グラム(g)のイタコン酸(IA)粉末、255.0gの脱イオン水および8.5gの25%(水中で)のアンモニア塩としての混合リン酸エステル乳化剤(1つの基あたり平均6つのエチレンオキシド単位を有する、リン酸の、モノートリデシルオキシポリ(エチレンオキシド)およびジートリデシルオキシポリ(エチレンオキシド)エステルの55/45重量比混合物(表1のPPE-1; Rhodafac RS-610AとしてRhone-Poulencから入手可能; RhodafacはRhone-Poulencの商標である。)が添加された。窒素を流しながら、反応器および内容物は83°Cに加熱され、17.5gの脱イオン水中の2.2gの過硫酸アンモニウムの開始剤溶液が、攪拌下に添加された。開始剤溶液が充填された後、388gの脱イオン水、12.75gの混合リン酸エステル乳化剤、408.9gのメチルメタクリレート(MMA)、217.5gのブチルアクリレート(BA)、87gのヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、113.1gのメタアクリル酸(MAA)および11.0gのn-ドデシルメルカプタン(DDM)を含むモノマーエマルジョンから、50gのモノマーエマルジョンが反応器に充填された。次いで、温度を83°Cに維持しつつ、残りのモノマーエマルジョンが120分にわたり供給された。0.73gの過硫酸アンモニウムおよび79.0gの脱イオン水を含む、共供給される開始剤溶液がモノマーエマルジョンと同時に120分にわたり徐々に添加された。

【0048】モノマーエマルジョンおよび開始剤供給が完了した後、反応混合物は硫酸鉄(II)、t-オブチルヒドロペルオキシド、過硫酸アンモニウムおよびd-イソアスコルビン酸の混合物で「チエス」され、残モノ

ー量を低減させた。次いで、反応混合物は室温に冷却され沪過された。得られたポリマーの組成は、47MM A/25BA/10HEMA/13MAA/5IAであった。PPE-1乳化剤の量は、全モノマー重量に基づいて0.6%であった。

## 【0049】実施例1 A(比較例)

エマルジョンポリマー組成物が、使用された界面活性剤とモノマーに基づくその全量を除き、実施例1の方法に従って、再度製造された。ラウリル硫酸ナトリウム(28%水性溶液)が初期反応充填物の一部として8.5g、モノマーエマルジョンの一部分として4.25g充填された。

## 【0050】実施例1 B-4 A

さらなるエマルジョンポリマー組成物(1B、1C、2-比較例、2A、3-比較例、3A、4-比較例、および4A)を実施例1または1Aと同様にして調製した。使用したモノマー組成と乳化剤を表2に示す。

## 【0051】実施例5 腐食試験の方法

DuPont Closed Cell Galvanic試験(Spray Technology & Marketing, M. E. Boulden, 1993年4月に記載されている)に基づいて、水性エアロゾル缶の腐食性のスクリーニングテストが行われた。この試験は長期間での腐食安定性の良好な予測を提供する。ガルバニック腐食(galvanic corrosion)の評価は、周囲温度で96時間、65から70部のジメチルエーテル噴射剤と30から35部の濃縮物を含む、錫メッキ缶を使用して行われた。濃縮物は、得られるヘアスタイリング組成物中で、濃縮物と噴射剤の合計重量に基づいて総固形分5%となるような量の髪固定樹脂からなっていた。腐食性の数値評価は、たとえば接合部、底、壁、縫ぎ目、およびドーム部(dome)のような、缶の内部全体にわたる目視評価である。

フロントページの続き

(72)発明者 アンドレア・クローデット・キーナン  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19462,  
プリマス・ミーティング、スクールハウ  
ス・レーン・4027

(72)発明者 カーティス・シュワルツ  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19002,  
アンプラー、エッジウッド・ドライブ  
437